EIN BEITRAG

ZUR KENNTNIS

STICKSTOFFHALTIGER ABKÖMMLINGE DER SALICYLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT

VON

ADOLF SPILKER

AUS VILSEN, PROV. HANNOVER.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

1887

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Im Jahre 1839 erhielt Piria bei seinen Untersuchungen über das Salicin[1]) durch Behandlung dieses Glycosides mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ein Öl, das er als eine Verbindung des Radicals „Salicyl" mit Wasserstoff auffasst und mit dem Namen „Salicylwasserstoff" belegt.

Durch Behandlung dieses Öles mit überschüssigem Kali erhielt er weiter unter Wasserstoffentwicklung eine Säure, für die er die Formel $C_{14} H_{10} O_5$, nach damaliger Schreibweise, fand, und der er den Namen Salicyloxyd, Salicin- oder Salicylsäure gab. Er stellte das Kalium-, Barium- und Kupfersalz dieser Säure dar, erkannte auch schon ihre nahe Verwandtschaft zur Benzoesäure, indem er folgende Reihe aufstellte und diese mit den Säuren des Stickstoffs verglich.

$C_{14} H_{10} + O_2 =$ Benzoyl
$C_{14} H_{10} + O_3 =$ Benzoesäure
$C_{14} H_{10} + O_4 =$ Salicyl
$C_{14} H_{10} + O_5 =$ Salicylsäure

Noch in demselben Jahre, in welchem Piria seine Entdeckung veröffentlichte, fanden Löwig und Weidmann[2]) in den Blüten von Spiraea ulmaria eine Verbindung, die sie als identisch mit Piria's Salicylsäure erkannten, während gleichzeitig der letztere die normalen Salze derselben genauer untersuchte.[3]) Wenige Jahre später wurde sie noch auf mehrfache Weise erhalten, so von Delalande[4]) durch Schmelzen von Cumarin und Cumarsäure mit Kali, von Gerhardt[5]) direct aus dem Salicin durch Schmelzen mit Kali.

Eine reichere Quelle für die Salicylsäure, als alle bisher genannten, entdeckten im Jahre 1843 fast gleichzeitig Cahours[6]) und Procter[7]) bei der Untersuchung des aetherischen Öles von Gaultheria procumbens, das sie als den fast reinen Methyläther der Salicylsäure erkannten, und aus dem sie die letztere mit Leichtigkeit durch Behandlung mit concentrierter Kalilauge erhielten.

---

[1]) Ann. Pharm. 29. Pag. 301.
[2]) Poggend Ann. Pharm. 1839. Pag. 83.
[3]) Ann. Pharm. 30. Pag. 165.
[4]) „ „ 45. „ 336.
[5]) „ „ 45. „ 21.
[6]) „ „ 48. „ 60.
[7]) Journal pharm. chim. 1843. Pag. 278.

Derselbe Aether wurde später in mehreren andern aetherischen Ölen entdeckt und scheint diejenige Form zu sein, in welcher die Salicylsäure in der Natur am verbreitetsten vorkommt; so fanden ihn Winkler[1]) in den Blüten von Monotropa hypopitis, Burghton[2]) in Andromeda Leschenaultii; ferner wurde sein Vorkommen in vielen Gaultheriaarten und einigen Violaceen beobachtet. Cahours stellte in seiner oben angeführten Arbeit diesen Aether auch künstlich dar aus Salicylsäure, die er aus Salicin erhalten hatte und constatierte die völlige Identität beider Öle. Cahours sowohl als auch Procter beobachteten die Einwirkung von Ammoniak auf dieses Öl; ersterer nannte den entstehenden festen Körper Salicylamid, wobei er zugleich auf die auffallende Erscheinung hinwies, dass dieses Amid saure Eigenschaften hätte, so dass er es mit der Oxaminsäure vergleichen zu können glaubte.

Ist diese Bemerkung auch schon als eine Andeutung zu betrachten, dass die Salicylsäure zweibasisch fungiere, so ist doch erst zwölf Jahre später durch den ersten Entdecker der Salicylsäure, durch Piria[3]), die Beobachtung gemacht worden, dass dieselbe in der That im Stande sei, zwei Aequivalente Metall zu binden. Auf Grund dieser Beobachtung erklärte Piria die Salicylsäure für zweibasisch. Er stellte zahlreiche Salze mit zwei Aequivalenten Metall dar, auch solche mit zwei verschiedenen Metallen, ohne jedoch der Beboachtung weiteren Wert beizumessen, dass das eine Metallatom weit loser gebunden war als das andere, sich zum Beispiel durch Kohlensäure leicht entfernen liess.

Weitere Untersuchungen führte im folgenden Jahre Limpricht[4]), der aus der Zweibasicität den Schluss zog, dass sie mit Ammoniak ausser den beiden Salzen drei Derivate geben müsste: eine Aminsäure, ein Amid und ein Imid.

Den als Amid bekannten, von Cahours und Procter dargestellten Körper hielt er für die Aminsäure, da er Salze und Aether liefere, die er genauer untersuchte, und gab ihm die Formel:

$$NH_2 (C_{14} H_4 O_2) \left\} \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$$

Vergebens waren seine Bemühungen, ein neutrales Amid, das nach dem Typus

---

[1]) Jahresberichte 1857 Pag. 520.
[2]) „ 1876 „ 588.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 1855. Pag. 262.
[4]) „ „ „ 1856. 98. Pag. 257.

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

hätte zusammengesetzt sein müssen, zu erhalten; das Imid von der Formel

$$N \left\{ \begin{matrix} (C_{14}\, H_4\, O_2) \\ H \end{matrix} \right.$$

jedoch glaubte er durch Erhitzen der Aminsäure auf 270° unter Wasserabspaltung erhalten zu haben, einen Körper, der später von Henry[1]) als das Nitril der Salicylsäure und von Grimaux[2]) als ein Polynitril erkannt wurde.

Im Jahre 1860 sprechen sich dann Kolbe und Lautemann[3]) in einer ausführlichen Abhandlung über die Constitution und Basicität der Salicylsäure auf das entschiedenste gegen die Zweibasicität derselben aus. Sie halten diese ebensowohl für eine einbasische Säure, wie die von Kolbe genau untersuchte Milchsäure, zu der Kolbe sie in nahe Beziehung bringt.

Als Hauptbeweise für die Einbasicität führen sie an, dass kein Diamid existiere, eine Verbindung, die das schlagenste Kriterium einer zweibasischen Säure sei, dass der Methyläther, abgesehen davon, dass er sich mit starken Basen zu salzartigen Verbindungen vereinige, die noch dazu sehr unbeständig seien, sich ganz wie ein neutraler zusammengesetzter Aether, nicht aber wie eine Aethersäure verhalte.

Ferner führen sie als Beweis an, dass ein der Salicylsäure entsprechender Alkohol und ein Aldehyd bekannt sei, die nach den damaligen Anschauungen[4]) nur den einbasischen Säuren zukommen.

Sie fassen die Salicylsäure analog der Milchsäure, der sie als Oxyäthylkohlensäure die Formel

$$HO,C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} (C_2\, O_2)\, O$$

geben, als Oxyphenylkohlensäure

$$HO,C_{12} \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} (C_2\, O_2)\, O$$

auf.

Es veranlasst sie hierzu zunächst die Thatsache, dass die Salicylsäure sehr leicht bei der trockenen Destillation über

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 1869. 2. Pag. 490.
[2]) Bull. soc. chim. 1870. 13. Pag. 26.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 115. Pag. 157 u. f.
[4]) „ „ „ 115. Pag. 161.

Glaspulver oder Kalk, oder auch schon beim alleinigen raschen Erhitzen, wie schon Gerhardt beobachtete[1]), in Phenol und Kohlensäure spaltet, und die von Kolbe[2]) gemachte Beobachtung, dass sie sich auch aus diesen beiden Factoren synthetisch aufbauen lasse, wenn man Kohlendioxyd in erwärmtes Phenol leitet, in dem sich Natrium auflöst.

Die einzige Schwierigkeit, auf die sie bei der Annahme der obigen Formel stossen, ist die Erklärung der Isomerie der als Oxybenzoesäure bekannten Säure mit der Salicylsäure.

Noch im Jahre 1859 hatte Kolbe[3]) diese Isomerie in einer kurzen Mitteilung dadurch erklären wollen, dass er annahm, die Salicylsäure wäre Penylkohlensäure, die Oxybenzoesäure dagegen Oxyphenylcarbonsäure; doch liess er diese Ansicht, die ihn damals zu der oben angeführten Synthese der Salicylsäure führte, wie es scheint, sehr bald wieder fallen, da er in der erwähnten grösseren Abhandlung die Salicylsäure ohne Weiteres als Oxyphenylcarbonsäure betrachtet.

Aus dieser Enge fanden die genannten Autoren keinen anderen Ausweg, als durch die Annahme zweier isomerer Radicale von der Formel $C_{12} H_5$, denen dann zwei verschiedene Säuren, von denen nur die eine, die Benzoesäure, bekannt wäre und zwei Oxysäuren, die Oxybenzoesäure und die Salicylsäure, entsprächen. Um nun diese zweite, der Benzoesäure isomere Säure zu erhalten und damit ihre Hypothese zn beweisen, schlugen sie denselben Weg von der Salicylsäure aus ein, der von der Oxybenzoesäure zur Benzoesäure führte. Sie unterwarfen die Salicylsäure der Destillation mit Phosphorpentachlorid und erhielten dann auch durch Behandlung des entstehenden Chlorproductes mit Natrium eine Säure von der Zusammensetzung der Benzoesäure, die von dieser in manchen Eigenschaften abwich, und die sie als Salylsäure bezeichneten.

Trotzdem das wenige Jahre später von Reichenbach und Beilstein[4]) nachgewiesen wurde, dass diese Salylsäure nichts weiter war, als eine verunreinigte Benzoesäure, und trotzdem, dass mittlerweile die dritte der Salicylsäure isomere Säure, die Paraoxybenzoesäure, von Saytzeff[5]) entdeckt und von Kolbe selbst genauer untersucht war[6]), die die Existenz einer dritten, der Benzoesäure isomernen Säure bedingt haben

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1843. 45. Pag. 25.
[2]) „ „ „ 113. Pag. 125.
[3]) ibidem. Pag. 126.
[4]) Ann. Chem. 1864. 132. Pag. 309.
[5]) „ „ 1863. 127. „ 130.
[6]) Journ. f. pr. Chem. X. Pag. 98.

würde, aus der auf dem angegebenen Wege jedoch auch nur Benzoesäure erhalten werden konnte, war Kolbe dennoch 1874[1]) von der Existenz der Salylsäure so fest überzeugt, dass er gegen Kekulé's Theorie von der ringförmigen Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol glaubte Front machen zu müssen, obwohl die Existenz der drei isomeren Oxybenzoesäuren durch dieselbe so leicht erklärt wurde.

Zu gleicher Zeit gab Kolbe eine bequeme Darstellungsmethode der Salicylsäue im Grossen an, nämlich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf trockenes Phenolnatrium bei 180°, wobei aus der Hälfte des angewendeten Phenolnatriums Phenol regeneriert wird. Für diesen Process stellte Kolbe folgende Formel auf:

$$1)\ \left.\begin{matrix} C_6H_5ONa \\ C_6H_5ONa \end{matrix}\right\} = C_6H_5OH + C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Na \end{matrix}\right\}ONa$$

$$2)\ C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Na \end{matrix}\right\}ONa + CO_2 = C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COONa \end{matrix}\right\}ONa$$

Es würde sich danach zunächst ein Dinatriumphenylat bilden

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} ONa \\ Na \end{matrix}\right. ,$$

das dann CO_2 anaddierte.

Dieser Annahme widersprachen jedoch mehrere Gründe. Einmal konnte die Existenz des Dinatriumphenylats nicht nachgewiesen werden, dann auch hätte das Auftreten von freiem Phenol mindestens gleichzeitig mit dem Beginn des ganzen Processes erfolgen müssen, in der That aber tritt dieses erst ein, wenn schon sehr viel Kohendioxyd absorbiert worden ist und die Temperatur gesteigert wird, während schon vorher, wie durch eine Unterbrechung des Processes gezeigt wurde, Salicylsäure gebildet ist.

Bis zum Jahre 1878 wurde keine neue Theorie über den Verlauf der Reaction angegeben; erst dann sprach Baumann[2]) die Vermutung aus, dass der Process analog der von ihm beobachten Umwandlung von phenylschwefelsaurem Kali in paraphenolsulfonsaures Kali verliefe, das heisst, dass sich zunächst durch Einwirkung des Kohlensäureanhydrids auf Phenolnatrium phenylkohlensaures Natron bilde, da schon Kolbe die Bildung dieses letzteren neben Salicylsäure durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in Phenol, in dem sich Natrium auflöst, beobachtet

[1]) Journ f. pr. Chem. X. Pag. 90.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 11. Pag. 1919.

hatte, und dass das phenylkohlensaure Natron sich bei der Steigerung der Temperatur zu salicylsaurem Natron umlagere.

Um ferner das Auftreten des freien Phenols und die Bildung des Dinatriumsalicylats zu erklären, sagt Baumann in der betreffenden Abhandlung: „Das durch die Umlagerung der Phenolkohlensäure gebildete salicylsaure Natron wirkt auf das noch vorhandene Natriumhydroxyd unter Wasserabspaltung ein:

$$C_6H_4\begin{cases}COONa\\OH\end{cases} + Na\,OH = C_6H_4\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases} + H_2O$$

und das so gebildete Wasser zersetzt ein weiteres Molecül phenolkohlensaures Natron."

Hierbei ist aber durchaus nicht einzusehen, woher das Natriumhydroxyd kommen soll, da zu der Reaction vollkommen reines Natriumphenylat verwendet wird, und da genau die Hälfte dieses angewendeten Salzes in freies Phenol zerlegt wird. Es liegt daher nichts näher, als die Vermutung, dass das gebildete Natriumsalicylat direct zersetzend auf das Natriumphenylat einwirkt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COONa\\OH\end{cases} + C_6H_5\,ONa = C_6H_4\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases} + C_6H_5\,OH.$$

Henschel[1]) schliesst sich dem ersten Teile obiger Hypothese an, das heisst, auch er nimmt an, dass sich beim Kolbe'schen Process zunächst phenylkohlensaures Natrium bilde, dass sich dieses aber erst durch die Einwirkung eines weiteren Molecüls Phenolnatrium in Binatriumsalicylat umwandle, wobei ersteres selbst dann freies Phenol liefere, dass also das Phenolnatrium die Umwandlung des phenylkohlensauren Natriums in Salicylsäure verursache.

Derselbe Autor versuchte hierfür experimentell den Beweis zu erbringen, indem er Kohlensäureanhydrid in eine absolut alkoholische Lösung von Phenolnatrium leitete und den entstandenen Niederschlag, den er für ein Gemisch von aethyl- und phenylkohlensaurem Natrium hielt, mit Phenolnatrium erhitzte, wobei er allerdings Binatriumsalicylat und Phenol erhielt. Schmidt[2]) wies jedoch bald darauf nach, dass dieser Niederschlag aus fast reinem aethylkohlensaurem Natron bestand, und dass schon dieses beim Erhitzen mit Phenolnatrium Salicylsäure und Phenol liefere. Dagegen constatierte er, dass reines Phenolnatrium mit Mononatriumsalicylat erhitzt, Binatriumsalicylat und Phenol liefere; ferner stellte er durch wochenlange

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1883. N. F. 27. Pag. 39.
[2]) „ „ „ „ N. F. 31. Pag. 403

Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium in der Kälte phenylkohlensaures Natrium dar, dessen Reinheit er durch Analysen bewies und beobachtete, dass sich dieses beim schnellen Erhitzen auf 180° oder beim Erhitzen im geschlossenen Raum auf 120—130° quantitativ in Mononatriumsalicylat umwandelt.

Hierdurch war also der Verlauf der Reaction bei der Darstellung der Salicylsäure nach Kolbe völlig klargestellt und in einzelne Phasen aufgelöst: Zunächst bildet sich aus Kohlensäureanhydrid und Phenolnatrium phenylkohlensaures Natrium. Dieses lagert sich dann bei der Temperatur, bei der die Einwirkung herbeigeführt wird, sofort in Mononatriumsalicylat um, welches bei eben dieser Temperatur zersetzend auf noch vorhandenes Phenolnatrium einwirkt, wodurch Binatriumsalicylat und freies Phenol entsteht. Die Bildung des letzteren kann völlig vermieden werden, wenn man das Kohlendioxyd in der Kälte solange auf Phenolnatrium einwirken lässt, bis dieses völlig in phenylkohlensaures Natrium umgewandelt ist, was unter Anwendung von hohem Druck sehr bald geschieht, und dieses im geschlossenen Raume erhitzt, wodurch das ganze angewendete Phenolnatrium in Mononatriumsalicylat übergeht.

Anders als bei dieser Salicylsäuresynthese, jedoch noch nicht völlig aufgeklärt, scheint der Verlauf der Reaction bei der Darstellung dieser Säure aus Kohlensäurediphenylaether und aus Kohlensäurephenyläthyläther zu sein, die von Henschel[1]) angegeben wurde. Henschel erhielt Natriumsalicylat durch Erhitzen dieser beiden Aether mit Phenolnatrium und Natriumalkoholat in einer Wasserstoffatmosphäre neben Phenetol. Er giebt folgende Gleichung an:

$$\text{I. } CO\begin{cases} C_6H_5O \\ C_2H_5O \end{cases} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{cases} COONa \\ OH \end{cases} + C_6H_5OC_2H_5.$$

$$\text{II. } CO\begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{cases} + C_2H_5ONa = C_6H_4\begin{cases} COONa \\ OH \end{cases} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Später gelang es auch, den Kohlensäurediphenyläther durch Erhitzen mit Phenolnatrium sowohl, als auch mit Natriumhydrat nach folgenden Gleichungen in Salicylsäure überzuführen,[2]) was Henschel vergebens versucht hatte.

$$CO\begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{cases} + 2\,C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{cases} COONa \\ ONa \end{cases} + C_6H_5OC_6H_5 + C_6H_5OH \text{ und}$$

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1883. N. F. 27. Pag. 39.
[2]) Br. d. D. Chem. Ges. 1884. 17. III. Pag. 454 u. f.

$$2\,CO\begin{cases}C_6H_5O\\C_6H_5O\end{cases}+2\,NaOH=3C_6H_5HO+CO_2+C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}$$

Würde hierbei die Reaction analog der Synthese nach Kolbe verlaufen, so würde man hier einen Aether der Salicylsäure erhalten müssen, anderseits ist aber auch sehr wohl denkbar, dass der anfangs gebildete Salicylsäureäther durch das Natriumalkoholat oder Natriumphenylat in Natriumsalicylat und Phenetol respective Phenyläther umgewandelt wurde, und dass die Reaction dennoch analog dem Vorgange bei der Salicylsäuredarstellung nach Kolbe verliefe.

Weitere Untersuchungen, besonders das Erhitzen der genannten Aether für sich im geschlossenen Raum, würde wahrscheinlich hierüber Aufschluss geben. Als Fingerzeig in dieser Richtung kann wohl die schon 1868 von Wilm und Wischin[1]) gemachte Beobachtung dienen, dass durch Eintragen von Natrium in eine Mischung von Chlorkohlensäureäthyläther und Phenol Salicylsäureäthyläther gebildet wird.

Ohne Zweifel bildet sich hierbei Phenylkohlensäureäthyläther als Zwischenproduct, das sich dann in den Aether der Salicylsäure umlagert.

Vielleicht ist auch bei der durch Reimer und Tiemann[2]) beobachteten Bildung der Salicylsäure aus Phenol, Natriumhydrat und Kohlenstofftetrachlorid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° ein entsprechendes Zwischenproduct (Diphenylcarbonat) anzunehmen.

Schon bei seinen ersten Versuchen über die Darstellung der Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäureanhydrid machte Kolbe die auffallende Bemerkung, dass nicht Salicylsäure, sondern Paraoxybenzoesäure entstehe, wenn man das Natrium durch Kalium ersetzt, ja weiter beobachte er sogar, dass Kaliumsalicylat durch Erhitzen auf etwa 200° in das Kaliumsalz der Paraoxybenzoesäure überging.

Analoge Beobachtungen wurden vielfach gemacht; so erhielt einerseits Ost[3]) Metaoxybenzoesäure neben wenig Salicylsäure beim Schmelzen von Orthochlorbenzoesäure mit Kali, andererseits erhielten Kekulé,[4]) Friedberg[5]) und Hübner[6]) Salicylsäure durch Schmelzen von Metabrombenzoesäure mit Kali.

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie N. F. 4. Pag. 6.
[2]) Berichte d. D. Chem. Ges. 1876. 9. Pag. 1285.
[3]) Journ. f. pr. Chem. N. F. 11. Pag. 390.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 1861. 117. Pag. 163.
[5]) „ „ 1871. 158. Pag. 23.
[6]) „ „ 1872. 162. Pag. 71.

Weder Kolbe noch einer seiner Nachfolger konnte für diese Beobachtung eine Erklärung finden, doch zeigen dieselben, dass Carboxyl- und Hydroxylgruppen am Benzolkern beim Schmelzen mit Alkali sehr leicht aus der Meta- und Parastellung in die Orthostellung zu einander wandern und umgekehrt, woraus weiter zu folgern ist, dass alle die Stellungsnachweise von Seitenketten und einzelnen Atomen am Benzolkern durch Alkalischmelzen sehr unsicher sind, da stets eine solche Wanderung zu befürchten ist.

Dass die Salicylsäure aber in der That die Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in Orthostellung hat, geht mit Sicherheit aus der von Gerland[1]) schon 1853 ausgeführten Darstellung derselben aus Orthoamidobenzoesäure durch salpetrige Säure hervor, aus der sie auch schon 1844 von Cahours[2]) durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten war. Auch die aus den Derivaten der Salicylsäure vielfach resultierenden Condensationsproducte sind als characteristisch für die Orthostellung aufzufassen.

Die Leichtigkeit, mit der die Salicylsäure nach dem Verfahren von Kolbe im Grossen dargestellt werden kann, hat seit der Mitte der siebziger Jahre zu den mannigfachsten Untersuchungen über dieselbe Veranlassung gegeben, besonders nachdem Kolbe über ihre physiologischen, antiseptischen und gährungshemmenden Eigenschaften die umfangreichsten Versuche angestellt hatte, so dass sie zu den am besten untersuchten Verbindungen der organischen Chemie gehört.

So wurde ihre Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen auf das genaueste von Kolbe und Lautemann[3]), Burgoin[4]), Ost[5]), Alexeew[6]), und Anderen bestimmt, ebenso ihr specifisches Gewicht, ihre Verbrennungswärme, auch der Ausdehnungscoëfficient ihrer Lösungen und andere physikalische Eigenschaften derselben wurden eingehend untersucht.

Das rege Interesse, welches von Seiten der Chemiker der Salicylsäure entgegengebracht wurde, erklärt sich aus der Bedeutung, welche sie durch ihre practische Anwendung erlangte, und aus den Hoffnungen, die man von medicinischer Seite auf ihre antiseptische und fäulnisswidrigen Eigenschaften gestellt hatte.

---

[1]) Ann. Pharm. 1853. 86. Pag. 147.
[2]) „ „ 52. Pag. 343.
[3]) „ Chem. Pharm. 1860. 115. Pag. 194.
[4]) Bull. soc. chim. 1878. 29. Pag. 242.
[5]) Journ. f. pr. Chem. 1878. N. F. 17. Pag. 228.
[6]) „ „ „ „ 1882. „ „ 25. Pag. 219.

Von den stickstoffhaltigen Derivaten der Salicylsäure sollen hier nur solche in Betracht gezogen werden, die Stickstoff durch Umwandlung der Carboxylgruppe aufgenommen haben. Das erste derselben wurde schon wenige Jahre nach der Entdeckung der Salicylsäure fast gleichzeitig von Cahours[1]) und Procter[2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Gaultheriaöl dargestellt und von Cahours als das Amid der Salicylsäure erkannt und als Salicylamid bezeichnet. Die sauren Eigenschaften, die dieser Körper in Folge des am Benzolkern haftenden Hydroxyls zeigt, wurden schon von Cahours beobachtet und später von Limpricht[3]) genauer untersucht, der ihn, wie oben erwähnt, als Salicylaminsäure auffasste und zahlreiche Salze desselben darstellte.

Alle drei Autoren stellten dieses Amid aus natürlichem Gaultheriaöl, also aus dem Methyläther der Salicylsäure und wässerigem oder alkoholischem Ammoniak dar, nur Cahours giebt an, dass er es auch durch Erhitzen des Ammoniumsalicylats erhalten habe, ohne nähere Angaben über diese Darstellungsart zu machen, obgleich schon fast ein Jahr früher Gerhardts[4]) auf diesem Wege nur Zersetzungsproducte: Phenol, Ammoniak und Ammoniumcarbonat bekommen hatte. Ich selber kann die Angaben Gerhardts nur bestätigen; bei mehrfachen Versuchen gelang es mir nicht, aus Ammoniumsalicylat das Amid zu erhalten, sondern stets nur die oben angegebenen Zersetzungsproducte. Leicht dagegen und mit quantitativen Ausbeuten erhielt ich es auf dem zuerst angegebenen Wege, und zwar verwendete ich sowohl natürliches Gaultheriaöl, als auch künstliches, von verschiedenen Firmen bezogenes, sowie auch selbstbereiteten Salicylsäureaethyläther.

Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Umsetzung selbst bei Anwendung von vollkommen gesättigtem Ammoniak nur sehr langsam vor sich, bei 100° jedoch ist die Reaction in wenigen Stunden beendet.

Die besten Resultate erzielte ich durch Erhitzen des Äthers mit der drei- bis vierfachen Menge eines in der Kälte gesättigten wässerigen Ammoniaks im zugeschmolzenen Rohre auf 100° während drei bis vier Stunden. Der Inhalt des Rohres wurde auf dem Dampfbade zur Trockene verdampft und dadurch vom überschüssigen Ammoniak befreit. Der Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert.

---

[1]) Ann. Pharm. 1843. 48. Pag. 64.
[2]) Journ. de Pharm. Chim. 3. XIII. Pag. 87.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 1856. 98. Pag. 257.
[4]) Ann. Pharm. 1843. 45. Pag. 24.

Ausserordentliche Differenzen zeigen die Angaben über den Schmelzpunkt des Salicylamids.

Cahours[1]) giebt zuerst an, er habe Nadeln erhalten, die unter 100° schmelzen und destillierbar seien, während Procter[2]) gleichzeitig 118° als Schmelzpunkt nennt. Nach Limpricht[3]) liegt derselbe bei 132°, nach Grimaux[4]) bei 142° und nach Schulerud[5]) sogar bei 167°.

Da ich das Salicylamid als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen verwendete, suchte ich den Schmelzpunkt möglichst genau festzustellen.

Ein aus völlig reinem, selbstbereitetem Salicylsäureäthyläther dargestelltes Präparat gab nach zweimaliger Krystallisation aus Wasser den Schmelzpunkt 135°, nach viermaliger 137°, nach sechsmaliger Krystallisation 137,8°. Das Präparat war jetzt fast völlig weiss, in fingerlangen schmalen Blättchen krystallisiert.

Durch vorsichtige Sublimation desselben, die schon in der Nähe des Schmelzpunktes erfolgt, erhielt ich schneeweisse, seidenglänzende, zarte Krystalle, die bei 138° und 138,2° schmolzen, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 138°, aus Benzol bei 138,1°, aus verdünntem Alkohol bei 138°.

Der Schmelzpunkt des völlig reinen Salicylamids liegt demnach bei 138°.

Bestimmt wurde derselbe mit einem Normalthermometer von Dr. Geisler's Nachfolger in Bonn, mit 0,1° Teilung in dem Roth'schen Apparate, in dem das ganze Thermometer auf die betreffende Temperatur erhitzt wird.

Um mich noch weiter zu überzeugen, dass ich ein reines Präparat unter Händen hatte, führte ich noch zwei Analysen aus, die folgende Zahlen gaben:

I. 0,2046 gaben 0,4610 CO_2 und 0,0960 H_2O

II. 0,2262 gaben 21 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm Druck

Theorie:		Versuche:	
		I.	II.
$C_6 = 84 = 61,31$ %	C =	61,32 %	—
$H_7 = 7 = 5,11$ „	H =	5,21 „	—
$N = 14 = 10,22$ „	N =	—	10,39 %
$O_2 = 32 = 23,36$ „	O =	—	—
137 100,00			

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1843. 48. Pag. 64.
[2]) „ „ „ „ „ „ 66.
[3]) „ „ „ 1856. 89. „ 257.
[4]) Bull. soc. chim. 1870. 13. Pag. 25.
[5]) Journ. f. pr. Chem. 1880. N. F. 22. Pag. 289.

Beim Erhitzen des Salicylamids über seinen Schmelzpunkt beginnt dasselbe bei 270° sich unter Aufwallen zu zersetzen. Ein geringer Teil zerfällt in Phenol, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, etwas Amid geht auch unzersetzt über, der bei weitem grösste Teil jedoch zerfällt in Wasser und einen neuen Körper, den Limpricht[1]) zuerst darstellte und, wie schon oben erwähnt, für das Imid der Salicylsäure hielt. Derselbe bildet ein gelbliches Pulver, das erst bei 270 bis 300° schmilzt, sich durch seine Beständigkeit sowohl beim Erhitzen, als auch gegen Säuren und Alkalien, sowie durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auszeichnet.

Mit der Zweibasicität der Salicylsäure fiel auch die Existenz eines Imids, daher nahm schon Henry[2]) an, dass in diesem als Imid bezeichneten Körper das Nitril der Salicylsäure vorläge. Der auffallend hohe Schmelzpunkt und das indifferente Verhalten gegen Reagentien bestimmten Grimaux[3]), es für ein Polynitril der Salicylsäure zu halten, zumal er das wirkliche Salicylsäurenitril auf anderem Wege erhalten zu haben glaubte. Auf dieses letztere werde ich später ausführlicher zurückkommen; von Derivaten des ersteren stellte Grimaux durch Behandlung desselben mit Benzoylchlorid ein Benzoylsalicylsäurenitril mit der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} I\,CN \\ II\,O-CO-C_6H_5 \end{cases}$$

dar, das schon Limpricht[4]) durch Erhitzen von Benzoylsalicylamid auf 270—300° erhalten hatte.

Ein diesem analoges Acetylderivat wurde von Lach[5]) aus dem Salicylaldoxim durch Erhitzen mit Acetylchlorid erhalten. Endlich wurde in neuester Zeit von Ahrens[6]) der Methylaether des Salicilsäurenitrils aus dem Orthoamisidin mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen.

In Bezug auf das Salicylamid ist zu erwähnen, dass an demselben neben den sauren auch schwach basische Eigenschaften nachgewiesen wurden. Es absorbiert nämlich bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Salzsäuregas und vereinigt sich damit zu einer leicht zersetzlichen Verbindung, die in Form seidenglänzender Nadeln aus einer aetherischen Lösung des Amids durch gasförmige Salzsäure gefällt wird. Beim Erwärmen zerfällt diese Verbindung wieder in ihre Bestandteile.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1856. 98. Pag. 257.
[2]) Berichte d. D. Ch. Ges. 1869. 2. Pag. 490.
[3]) Bull. soc. chim. 1870. 13. Pag. 26.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 1856. 99. Pag. 250.
[5]) Berichte. d. D. Chem. Ges. 1884. 17. Pag. 1572.
[6]) „ „ „ „ „ 1887. 15. Pag. 2955.

Leitet man dagegen über erhitztes Salicylamid trockene Salzsäure, so wird aus zwei Molecülen desselben ein Molecül Ammoniak abgespalten, und es ensteht ein Körper, der als ein Imid aufzufassen ist, von der Formel:[1])

$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{II}(OH \\ {}^{I}(CO \end{matrix} \rangle NH$$
$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{I}(CO \\ {}^{II}(OH \end{matrix}$$

Derivate des Salicylamids, in denen ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch andere Gruppen ersetzt ist, wurden mehrere dargestellt, jedoch nicht aus dem Salicylamid, sondern aus einem Gemisch von Salicylsäure und einem primären Amine durch Einwirkung von Phosphortrichlorid.

So wurde das Salicylanilid[2])

$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{II}(OH \\ {}^{I}(CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

aus Salicylsäure und Anilin erhalten.

Man kann annehmen, dass hierbei die Reaction in der Weise verläuft, dass zunächst ein Salicylsäurechlorid gebildet wird, welches sich dann unter Austritt von Salzsäure mit dem Anilin vereinigt.

In analoger Weise wurden durch Anwendung von substituierten Anilinen, p-Toluidin, Ortho-, Meta- und Paranitranilid, die entsprechenden Derivate des Salicylamids, das Salicylparatoluid:

$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{II}(OH \\ {}^{I}(CONH(C_6H_4) \end{matrix} \begin{matrix} {}^{I} \\ {}^{IV} \end{matrix} CH_3$$

und die Salicylnitranilide mit der Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{II}(OH \\ {}^{I}(CONH(C_6H_4) \end{matrix} NO_2$$

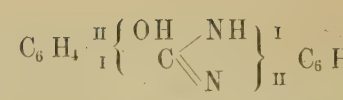
dargestellt.

Durch Reduction der letzteren entstehen bei der Meta- und Paraverbindung das Salicyl-, meta- und paraphenylendiamin von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{II}(OH \\ {}^{I}(CONH(C_6H_4) \end{matrix} NH_2$$

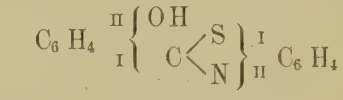
bei der Orthoverbindung resultiert jedoch nicht die entsprechende Amidoverbindung, sondern sogleich ein Condensationsproduct derselben von der Formel:

[1]) Schulerud. Journ. f. pr. Chem. 1880 N. E. 22. Pag. 289.
[2]) Berichte D. Chem. Ges. 1873. 6. Pag. 336.



das Anhydrosalicyldiamidobenzol[1]) oder Orthooxybenzenyl-phenylenimidoamid eine Anhydrobase, die gut krystallisierende Salze liefert.

Von dieser Verbindung sich dadurch ableitend, dass die NH-Gruppe durch ein Schwefelatom ersetzt ist, kann ein interessanter Körper gedacht werden, der aus Salicylaldehyd und o-Amidophenylmercaptan dargestellt wurde und als o-Oxybenzenylamidobenzolsulfhydrat[2]) bezeichnet wurde, ein Körper, der sowohl saure wie basische Eigenschaften zeigt. Seine Formel ist:

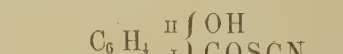


Eine Verbindung von der Formel:

also eine O-Oxyhippursäure, Salicylursäure genannt, wurde bis jetzt nicht künstlich dargestellt, wohl aber nach dem Genuss von Salicylsäure im Harn aufgefunden.[3]) Auch vom Harnstoff sich herleitende Verbindungen der Salicylsäure sind bekannt, der Salicylsulfoharnstoff

und der Salicylphenylsulfoharnstoff:

beide aus dem Sulfocyansalicyl:[4])



durch Einwirkung von Ammoniak beziehungsweise Anilin erhalten.

Als weitere Abkömmlinge des Salicylamids sind noch solche zu nennen, die in der Phenolgruppe substituiert sind. Es wurden

[1]) Ann. Chem. 1881. 210. Pag. 345.
[2]) Berichte d. D. Chem. Ges. 1880. 13. Pag. 1237.
[3]) Ann. Chem. 1859 97. Pag. 249.
[4]) Ann. Chim. Phys. 1877. 11. Pag. 304 u. f.

zwei Reihen von Verbindungen dieser Art dargestellt; in der ersten ist das Wasserstoffatom durch einen Alkoholrest, in der zweiten durch einen Säurerest ersetzt.

Die ersteren Verbindungen wurden erhalten aus einem Aether der entsprechend alkylierten Salicylsäure und Ammoniak, wie das Salicylamid aus Gaultheriaöl. Auf diesem Wege ergaben sich das Methylsalicylamid[1])

$$C_6H_4 \begin{matrix} II\{OCH_3 \\ I\{CONH_2 \end{matrix}$$

das Aethylsalicylamid[2]), das Isopropylsalicylamid[3]) und ein Diamid, das Salicyloxyessigsäurediamid[4]) von der Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} II\{O-CH_2-CONH_2 \\ I\{CONH_2 \end{matrix}$$

aus dem entsprechenden Diäthyläther.

Die Körper der zweiten Reihe wurden direct aus dem Salicylamid durch Behandlung mit einem Säurechlorid gewonnen. Es gehört hierher das Benzoylsalicylamid[5])

$$C_6H_4 \begin{matrix} II\{O-CO-C_6H_5 \\ I\{CONH_2 \end{matrix}$$

und das Cuminylsalicylamid[6])

$$C_6H_4 \begin{matrix} II\{O-CO-(C_6H_4)C_3H_7 \\ I\{CONH_2 \end{matrix}$$

Im Benzolkern substituierte Abkömmlinge des Salicylamids wurden in ähnlicher Weise erhalten, wie die in der Amidgruppe alkylierten Salicylamide, nämlich durch Behandlung der entsprechend substituierten Salicylsäureaether mit Ammoniak, β-m-Nitrosalicylamid[7]) aus dem β-m-Nitrosalicylaether, ebenso das α-m-Nitrosalicylamid, sowie das α-m-Chlorsalicylamid aus den substituierten Salicylsäureaethern.

Aus dem Salicylamid selbst wurde bis jetzt kein im Benzolkern substituiertes Derivat erhalten, nur Reineke[8]) erwähnt, dass das Salicylamid mit Brom einen krystallinischen Nieder-

---

[1]) Grimaux Bull. soc. chim. 1870. 13. Pag. 25.
[2]) Limpricht Ann. Chem. Pharm. 1856. Pag. 262.
[3]) Ann. Chem. 1869. 150. Pag. 8.
[4]) Berichte d. D. Ch. Ges. 1884. 17. Pag. 2995.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 1853. 87. Pag. 296.
[6]) „ „ „ 1853. 87. Pag. 296.
[7]) Ann. Chem. 1879. 195. Pag. 34.
[8]) Zeitschrift für Chemie. 1866. N. F. 2. Pag. 367.

schlag gebe, hat denselben jedoch nicht näher untersucht. Ich stellte diese Verbindung, das

Dibromsalicylamid

$$C_6 H_2 \begin{cases} II\ OH \\ I\ CONH_2 \\ Br_2 \end{cases}$$

dar durch Vermischen einer Lösung von Salicylamid in sehr verdünntem Alkohol mit überschüssigem Bromwasser, wodurch das erstere fast quantitativ als Dibromsalicylamid gefällt wird. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt es ohne Zersetzung bei 183°. Es bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform. In verdünntem Alkohol gelöst giebt es mit Eisenchlorid eine intensive rötlich-violette Färbung. In Wasser ist es fast unlöslich, wird dagegen leicht von Alkalien aufgenommen und aus dieser Lösung durch Neutralisation unverändert gefällt.

Es giebt weder mit Silbernitrat noch mit Kupfersulfat oder mit Bleiacetat eine Fällung.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3145 gaben 0,3334 CO_2 und 0,0531 H_2O

II. 0,5677 gaben 24 ccm Stickstoff bei 20 und 758,5 mm Druck

III. 0,3047 gahen 0,3870 Ag Br.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	III.
C_7 = 84 = 28,49 %	C = 28,90 %	—	—
H_5 = 5 = 1,70 „	H = 1,87 „	—	—
N = 14 = 4,74 „	N = —	4,83 %	—
O_2 = 32 = 10,84 „	O = —	—	—
Br_2 = 160 = 54,23 „	Br = —	—	54,04 %
295 100,00			

Um vom Salicylamid ausgehend zu weiteren Derivaten und vor allen zu einer Verbindung zu gelangen, die zur Salicylsäure in demselben Verhältnisse steht, wie das von F. Tiemann und P. Krüger[1]) dargestellte Benzenylamidoxim zur Benzoesäure, versuchte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. F. Tiemann das Thioamid der Salicylsäure und hieraus durch Einwirkung von Hydroxylamin das Salicenylamidoxim darzustellen, wobei ich zu folgenden Resultaten gelangte.

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. 1884. 17. Pag. 128.

Salicylthioamid.

$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{I}\{CSNH_2 \\ {}^{II}\{OH \end{matrix}$$

Um den Sauerstoff in der Seitenkette des Salicylamids durch Schwefel zu ersetzen, wurden 14 Teile desselben mit 12 Teilen Phosphorpentasulfid in vollkommen trockenem Zustande innig gemischt und in einer Porzellanschale auf freiem Feuer geschmolzen. Die Reaction erfolgte unter Aufschäumen und wurde unter stetem Umrühren bei möglichst niederer Temperatur zu Ende geführt. Die nach dem Erkalten spröde, rotbraune Schmelze wurde in wenig siedendem Alkohol gelöst und in etwa die zwanzigfache Menge siedendes Wasser filtriert. Der sich hierbei ausscheidende gelbrote Körper wurde abfiltriert, während die Flüssigkeit noch heiss war. Er bestand zum grössten Teil aus einem Salicylamid, bei dem beide Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, doch gelang es mir bis jetzt nicht, diese Verbindung in völlig reinem Zustande zu erhalten.

Nach dem Erkalten des Filtrates krystallisiert das Entstandene Thioamid zum Teil aus, grössere Mengen erhält man durch Abdampfen der Mutterlauge. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser und sehr verdünntem Alkohol erhält man es in reinem Zustande als fast weisse verästelte Nadeln, die bei 117—118° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sowie in Alkalilaugen und heissem Wasser. Aus der alkalischen Lösung wird das Thioamid durch Säuren unverändert gefällt. Wird es in wässeriger oder alkalischer Lösung längere Zeit gekocht, so wird es langsam in das Salicylamid zurückverwandelt. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3590 gaben 0,7207 CO_2 und 0,1531 H_2O
II. 0,3877 gaben 32 ccm Stickstoff bei 22° und 758 mm Druck.
III. 0,1678 gaben 0,2524 $BaSO_4$.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	III.
$C_7 = 84 = 54,90$ %	C = 54,75 %		—	—	
$H_7 = 7 = 4,38$ „	H = 4,74 „		—	—	
$N = 14 = 9,15$ „	N =	—	9,37 %	—	
$S = 32 = 20,92$ „	S =	—	—	20,65 %	
$O = 16 = 10,45$ „	O =	—	—	—	
153 100,00					

In verdünnter wässeriger Lösung giebt das Salicylthioamid mit Eisenchlorid in der Kälte dieselbe Reaction wie das Salicyl-

amid. Beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit; der entstehende Niederschlag wird braun, später schwarz.

Mit Bleiacetat giebt Salicylthioamid in der Kälte keine Reaction, beim Erwärmen dagegen einen schwarzen Niederschlag, der sich als Spiegel an den Wandungen des Reagensrohres ansetzt. Mit Kupfersulfat entsteht in der Kälte ein grünlicher Niederschlag, der sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell schwärzt. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Salicylthioamids bildet sich sogleich ein schwarzer Niederschlag. Es wird demnach dem Salicylthioamid der Schwefel durch Metalle leicht entzogen.

Dibromsalicylthioamid.

$$C_6 H_2 \begin{cases} II\ OH \\ I\ CSNH_2 \\ Br_2 \end{cases}$$

Mit derselben Leichtigkeit wie das Salicylamid bildet auch das Thioamid mit Brom ein Dibromsubstitutionsproduct. Man stellt das Dibromsalicylthioamid dar, indem man eine Lösung von Salicylthioamid in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Bromwasser mischt. Es scheidet sich dabei anfangs ein ziegelroter Niederschlag aus, der auf weiteren Bromzusatz eine dunkelviolette Färbung annimmt. Da ein von Salicylamid freies Salicylthioamid nur schwer zu erhalten ist, wurde auch versucht, aus einem solchen Gemisch ein reines Dibromsalicylthioamid darzustellen, und in folgender Weise ein gutes Resultat erhalten: Man versetzt die alkoholische Lösung desselben nur solange mit Bromwasser, als der entstehende Niederschlag noch rein rot, und nicht mit weissen Krystallen untermischt ist. Es wird nämlich zunächst alles Thioamid und zwar zum grössten Teil als Monobromsubstitutionsproduct gefällt, während das Salicylamid unverändert in Lösung bleibt. Den Niederschlag löst man nach dem Abfiltrieren in Alkohol, und fällt durch überschüssiges Bromwasser das Dibromsalicylthioamid aus, das man durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol reinigt.

Es stellt mikroskopisch kleine, dunkelviolette Nadeln dar, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol schwer lösen, und zwar mit violetter Farbe. In Wasser ist die Verbindung ganz unlöslich, löst sich dagegen in Alkalilaugen langsam auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt. Sie schmilzt bei etwa 230°, nachdem sie schon vorher erweicht ist. Höher erhitzt, zersetzt sie sich.

Die violette Farbe der alkoholischen Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid etwas dunkler.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2517 gaben 0,2509 CO_2 und 0,0412 H_2O

II. 0,2762 gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 22,5° und 760,5 mm Druck.

III. 0,1694 gaben 0,2039 Ag Br und 0, 1247 $BaSO_4$.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	III.
C_7 = 84 = 27,01 %	C = 27,18 %	—	—
H_5 = 5 = 1,61 „	H = 1,82 „	—	—
N = 14 = 4,50 „	N = —	4,34 %	—
S = 32 = 10,29 „	S = —	—	10,11 %
O = 16 = 5,14 „	O = —	—	—
Br_2 = 160 = 51,45 „	Br = —	—	51,22 „
311 100,00			

Salicylsäurenitril.

$$C_6H_4 \begin{matrix} I \\ II \end{matrix} \begin{matrix} CN \\ OH \end{matrix}$$

Erhitzt man die bei der Darstellung des Salicylthioamids erhaltene Schmelze höher, als zur Vollendung der Reaction erforderlich ist, so wird Schwefelwasserstoff in grösserer Menge entbunden. Nimmt man dieses Erhitzen in einer Retorte vor, so destilliert, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist, das Nitril der Salicylsäure über, das sich nach folgender Formel gebildet hat:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CSNH_2 \\ OH \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} CN \\ OH \end{matrix} + H_2S$$

Die Ausbeuten sind hierbei nur sehr gering. Bessere Resultate erhält man, wenn man das reine Salicylthioamid in einem Kolben, wie man ihn zur fractionierten Destillation gebraucht, unter Anwendung einer gut ziehenden Wasserstrahlluftpumpe erhitzt. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Schwefelwasserstoff, und bei weiterem Erhitzen geht das Nitril über. Man unterwirft es zweimal der fractionierten Destillation in luftverdünntem Raume und reinigt das bei einem Drucke von 180 mm bei 190—195° übergehende, in der Vorlage sehr bald erstarrende Destillat durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin. Diese Operation ist mehrmals zu wiederholen. Man erhält auf diese Weise weisse Nadeln, die bei 97—98° schmelzen, bei 170—180 mm Druck bei 190—195° sieden und die sich in ihrem gesammten Verhalten identisch mit dem Nitril zeigten,

das zugleich mit mir Herr J. A. Miller aus dem Salicylaldoxim darstellte: Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus der letztgenannten Lösung wird er durch Ligroin leicht in guten Krystallen gefällt. Auch von Alkalilaugen wird es leicht aufgenommen, in kaltem Wasser dagegen löst es sich schwerer. Beim Erhitzen unter Wasser schmilzt es zunächst, löst sich dann in grösserer Menge auf, krystallisiert aber beim Erkalten nicht oder nur sehr schlecht aus; sättigt man jedoch diese concentrierte Lösung mit Chlornatrium, so scheidet sich das Nitril bald in Krystallen ab. Der wässerigen Lösung lässt es sich durch Aether oder Benzol leicht und vollkommen entziehen. Aus der alkoholischen Lösung, selbst wenn dieselbe gesättigt ist, lässt sich das Nitril durch Wasser nicht fällen, ebensowenig gelang es mir, das Nitril aus wässerigem Alkohol umzukrystallisieren.

Die wässerige Lösund giebt mit Eisenchlorid eine intensive rötlich-violette Färbung, mit Bromwasser einen weissen, krystallinischen Niederschlag, mit Kupfersulfat, mit Bleiacetat und Silbernitrat keine Reaction. Durch Kochen mit Kalilauge wurde das Nitril leicht in Salicylsäure übergeführt, die ich an ihrem Schmelzpunkte (154—155°), ihrer Krystallform, ihrer Löslichkeit und ihrer Reaction mit Eisenchlorid erkannte.

Die Analysen des Nitrils ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1930 gaben 0,4984 CO_2 und 0,0768 H_2O
II. 0,1804 gabeu 18,5 ccm Stickstoff bei 23° und 764 mm Druck
III. 0,1998 gaben 0,5200 CO_2 und 0,0808 H_2O
IV. 0,1858 gaben 18,5 ccm Stickstoff bei 18° und 763 mm Druck.

Theorie:		Versuche:			
		I.	II.	III.	IV.
$C_7 = 84 = 70{,}59$ %	C = 70,38 %	—	70,98 %	—	
$H_5 = 5 = 4{,}20$ „	H = 4,44 „	—	4,49 „	—	
$N = 14 = 11{,}76$ „	N = —	11,55 %	—	11,54 %	
$O = 16 = 13{,}45$ „	O = —	—	—	—	
119 100,00					

Schon Grimaux, der, wie oben erwähnt das von Limpricht zuerst dargestellte Polysalicylsäurenitril genauer untersuchte, glaubte das normale Nitril der Salicylsäure durch Destillation von Salicylamid mit Phosphorpentoxyd dargestellt zu haben. Er teilt mit, dass er einen weissen Körper erhalten habe, der in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sei und bei 195° schmelze. Durch Behandlung mit Kalihydrat gebe er Salicylsäure, doch habe er ihn noch nicht in genügender Reinheit erhalten, um seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Da diese Angaben mit meinen Beobachtungen nicht übereinstimmten, wiederholte ich Grimaux's Versuche.

Beim Erhitzen von gleichen Teilen Salicylamid und Phosphorsäureanhydrid in einer Retorte erhielt ich ein im Retortenhals krystallinisch erstarrendes Destillat, dessen Menge sich bedeutend vermehrte, wenn die Destillation im Vacuum vorgenommen wurde. Nach dem Auflösen desselben in Alkohol und Fällen mit Wasser scheidet sich der von Grimaux beschriebene Körper aus, doch beträgt derselbe nur einen sehr geringen Bruchteil des Destillates, die Hauptmenge desselben bleibt vielmehr in Lösung; dies scheint Grimaux vernachlässigt zu haben.

Nimmt man dagegen das Destillat in wenig warmem Benzol auf, so bleibt der Grimaux'sche Körper zurück und aus der Benzollösung krystallisiert auf Zusatz von Ligroin ein Körper aus, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin bei 97—98° schmilzt und sich in seinem ganzen Verhalten als identisch mit dem oben beschriebenen, aus dem Thioamid dargestellten Nitril erwies. Er ergab die Analysen No. III und IV.

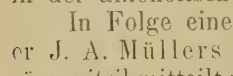
In concentrierter Kalilauge gelöst und zehn Minuten lang gekocht ging er in Salicylsäure über, die durch Salzsäure ausgeschieden und aus Wasser einmal umkrystallisiert bei 153—155° schmolz und mit Eisenchlorid die bekannte Reaction gab. Die auf beiden Wegen erhaltenen Nitreile führte ich zur weiteren Identificirung in das entsprechende Amidoxim über, das aus beiden leicht und mit quantitativen Ausbeuten erhalten wurde, als ich ein Gemisch von 10 Teilen Nitril (gelöst in dreihundert Teilen Alkohol) mit zehn Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und zwanzig Teilen krystallisierter Soda (die beiden letzteren in wenig Wasser gelöst) in gut verschlossenen Selterswasserflaschen vier bis fünf Stunden lang auf etwa 90° erhitzte. Den Inhalt der Flaschen säuerte ich mit Salzsäure an, vertrieb den Alkohol auf dem Dampfbade und fällte das Amidoxim aus der verbleibenden, filtrierten, wässerigen Lösung durch Natriumcarbonatlösung.

Das erhaltene Amidoxim erwies sich vollkommen identisch mit dem schon vorher von mir aus dem Salicylthioamid dargestellten und weiter unten genauer beschriebenen Salicenylamidoxim. Das ebendort angeführte Ergebnis der Analyse No. III lieferte das aus Nitril erhaltene Amidoxim. Nach allem Gesagten ist nicht mehr daran zu zweifeln, dass der bei 97—98° schmelzende Körper in der That das normale Salicylsäurenitril ist, während der bei 195° schmelzende Grimaux'sche Körper als ein bei der Reaction entstehendes Nebenproduct aufzufassen ist. Es gelang mir ebensowenig wie Grimaux, von demselben bei der Analyse Zahlen zu erhalten, die auf das Nitril stimmten.

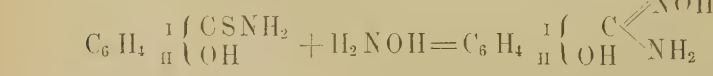
In neuester Zeit hat jenes Pseudonitril auch Ahrens[1]) mit Hülfe der Sandmeyerschen Reaction aus dem O-Amidophenol erhalten und nennt es wie Grimaux Nitril der Salicylsäure. Da auch er, wie Grimaux, aus wässerigem Alkohol umkrystallisierte, so ist es wahrscheinlich, dass dieser Körper auch hier nur ein Nebenproduct war, während das wirkliche Nitril in der alkoholischen Mutterlauge blieb.

In Folge einer Notiz des Herrn Prof. Tiemann[2]), in der er J. A. Müllers und meine Beobachtungen über das Salicylsäurenitril mitteilt und darauf hinweist, dass diese Beobachtungen mit denen des Herrn Ahrens nicht übereinstimmen, hat dann der Herr Prof. Victor Meyer[3]), in dessen Laboratorium Ahrens arbeitete, die Versuche des letzteren wiederholt und in der That ein Nitril erhalten, das bei 97—98° schmilzt und ohne Zweifel mit dem von mir hergestellten identisch ist.

Salicenylamidoxim.



Mit Hydroxylamin reagiert das Salicylthioamid nach folgender Gleichung:



wobei unter Austritt von Schwefelwasserstoff das Salicenylamidoxim gebildet wird. Am besten gelingt die Darstellung des letzteren, wenn man 15 Teile Salicylthioamid in Alkokol löst und mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 8 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und 15 Teilen krystallisierter Soda mischt und am Rückflusskühler so lange kocht, bis die anfangs sehr lebhafte Schwefelwasserstoff-Entwicklung beendet ist. Nach Verlauf von drei bis vier Stunden ist dies erreicht. Die Flüssigkeit versetzt man darauf mit einem Viertel ihres Volumens Wasser und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, vertreibt den Alkohol auf dem Dampfbade und filtriert nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Hatte man ein Salicylthioamid angewendet, das mit Salicylamid verunreinigt war, so bleibt auch dieses hierbei zurück. Durch

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. 1887. 15. Pag. 2953.
[2]) „ „ „ „ „ „ 16. „ 3082.
[3]) „ „ „ „ „ „ 18. „ 3289.

Neutralisation mit Natriumcarbonat wird das Salicylamidoxim aus dem Filtrate gefällt. Man reinigt es durch mehrmaliges Auflösen in sehr verdünnter Salzsäure und Fällen mit Soda, dann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser und zum Schlusse durch Krystallisation aus Benzol, wodurch man es als büschelig-gruppierte Nadeln gewinnt, die bei 98—99° schmelzen und sich erst bei weit höherer Temperatur zersetzen. Der Schmelzpunkt wird schon durch die geringsten Verunreinigungen ausserordentlich herabgesetzt, und es gelingt erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren den genannten constanten Schmelzpunkt zu erhalten. Bei Anwendung von stärker verunreinigtem Thioamid erhält man das Salicenylamidoxim sogar häufig als braunes Öl, das selbst nach tagelangem Stehen nicht fest wird. Man reinigt dieses am besten dadurch, dass man es erst in salzsaurer, dann in alkalischer Lösung mit Aether ausschüttelt, wobei die Verunreinigungen in den Aether gehen, während das Salicenylamidoxim beim nachherigen Neutralisieren der wässerigen Flüssigkeit krystallinisch ausfällt.

Das Salicenylamidoxim ist in Säuren und in Alkalien leicht löslich, wird aus beiden Lösungen durch Neutralisation gefällt und giebt mit Fehling'scher Lösung einen Niederschlag von schmutzig-grüner Farbe. Auch in Alkohol, Aether, Chloroform und in heissem Wasser löst es sich leicht, etwas schwerer in Benzol, aus dem es durch Ligroin leicht gefällt wird.

Das Salicenylamidoxim ist sehr beständig. Selbst durch anhaltendes Kochen in wässeriger wie in salzsaurer Lösung verändert es sich nicht, ebensowenig in trockenem Zustande durch Erhitzen auf 120°. Mit Eisenchlorid giebt es in wässeriger Lösung eine intensive kirschrote bis rötlich-violette Farbe.

Die wässerige Lösung scheidet mit Kupfersulfatlösung versetzt ein hellgrünes Kupfersalz, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bei gelindem Erwärmen einen Silberspiegel ab.

Die Analysen des Salicenylamidoxims gaben folgende Zahlen:

I. 0,2030 gaben 0,4106 CO_2 und 0,1002 H_2O

II. 0,1976 gaben 30,7 ccm Stickstoff bei 15° und 779 mm Druck

III. 0,1250 gaben 0,2526 CO_2 und 0,0603 H_2O

Theorie:		Versuche:		
		I.	II.	III.
$C_7 = 84 = 55{,}26$ %	C =	55,16 %	—	55,11 %
$H_8 = 8 = 5{,}26$ „	H =	5,48 „	—	5,38 „
$N_2 = 28 = 18{,}42$ „	N =	—	18,65 %	—
$O_2 = 32 = 21{,}05$ „	O =	—	—	—
152 100,00				

Das salzsaure Salz des Salicenylamidoxims lässt sich leicht darstellen sowohl durch Eindampfen der Lösung des letzteren in Salzsäure, als auch durch Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure in die aetherische Lösung desselben.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich, ohne jedoch zerfliesslich zu sein, ist sehr beständig, schmilzt bei 175° und zersetzt sich erst einige Grade oberhalb dieser Temperatur.

0,1714 des bei 100° vollkommen getrockneten Salzes lieferten 0,1300 Ag Cl.

Theorie:	Versuch:
$C_7 H_8 N_2 O_2 HCl = 18{,}83\ \%$ Cl	Cl = 18,73 %

Mit Platinchlorid vereinigt sich dieses Salz zu einem Doppelsalz, das leicht löslich in Wasser und Alkohol ist. Man erhält dasselbe, indem man beide in concentrierter, warmer wässeriger Lösung zusammenbringt. Nach einiger Zeit scheidet sich dann die Verbindung in kleinen undeutlichen Krystallen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol ist sie rein.

0,1028 desselben ergaben 0,0237 Pt.

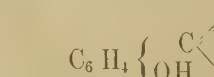
Theorie:	Versuch:
$(C_7 H_8 N_2 O_2 HCl)_2 Pt Cl_4 = 23{,}05\ \%$ Pt	Pt = 22,84 %

Ein Natriumsalz, in dem sowohl ein Wasserstoffatom der NOH-Gruppe als auch der OH-Gruppe am Kern durch Natrium ersetzt war, erhielt ich, indem ich das Salicenylamidoxim mit Natriumalkoholat in möglichst concentrierter, absolut alkoholischer Lösung in solchen Mengenverhältnissen zusammenbrachte, dass genau auf ein Molecül des ersteren zwei Molecüle des letzteren kamen. Das entstandene Salz wurde durch absoluten Aether als weisses, äusserst hygroskopisches Pulver aus der Lösung gefällt, das unter Luftabschluss abfiltriert und im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde.

Eine Natriumbestimmung ergab aus 0,2662 des Salzes 0,1426 Na_2CO_3

Berechnet:	Gefunden:
$C_7 H_6 N_2 O_2 Na_2 = 23{,}47\ \%$ Na	Na = 23,25 %

In ganz analoger Weise, wie das soeben beschriebene, wurde ein Salz von der Formel:



erhalten, indem auf ein Molecül Salicenylamidoxim ein Molecül Natriumalkoholat angewendet wurde. Es ist ebenfalls ein weisses, krystallinisches Pulver, jedoch so hygroscopisch, dass es nur mit der grössten Vorsicht gelang, dasselbe in trockenem Zustande zu erhalten.

0,3441 gaben 0,1026 Na_2CO_3

Berechnet:	Gefunden:
$C_7H_7N_2O_2Na = 13{,}22\ \%$ Na	Na = 12,94 %

Dass diesem Salze in der That die oben angegebene Formel zukommt, dass also das Natrium den Wasserstoff der Oximidgruppe vertritt, geht aus den weiter unten näher beschriebenen Umsetzungen dieses Salzes mit Jodaethyl hervor.

Auch das Kupfersalz, das sich, wie oben erwähnt, ausscheidet, wenn man eine wässerige Lösung des Salicenylamidoxims mit überschüssiger Kupfersulfatlösung versetzt, wurde analysiert, die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel:

$(C_7H_7N_2O_2)_2Cu$

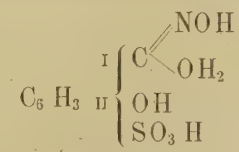
I. 0,3258 gaben 0,0700 Cu_2S

II. 0,2100 gaben 0,0457 Cu_2S

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$(C_7H_7N_2O_2)_2Cu = 17{,}35\ \%$ Cu	Cu = 17,16	17,38 %

Da bei dem Salicenylamidoxim sich die beiden Seitenketten in Orthostellung befinden, so hätte man die Bildung eines innern Condensationsproductes wohl erwarten können, doch blieben alle dahin zielenden Versuche ohne Erfolg, vielmehr erhielt ich bei Behandlung des Salicenylamidoxims mit concentrierter Schwefelsäure entweder das unveränderte Amidoxim oder beim Erhitzen mit derselben eine Sulfonsäure, die die Amidoximgruppe noch in unverändertem Zustande enthielt, ein Zeichen für die ausserordentliche Beständigkeit des Salicenylamidoxims.

Salicenylamidoximmonosulfonsäure.



Löst man das Salicenylamidoxim in der zehnfachen Menge concentrierter Schwefelsäure und erwärmt die Lösung auf etwa 150°, so scheidet sich, wenn man nach einiger Zeit mit Wasser

verdünnt, oder besser, wenn man mit der zehnfachen Menge fünfzigprocentigen Alkohols verdünnt und letzteren auf dem Dampfbade vertreibt, ein Körper aus, der eine Salicenylamidoximmonosulfosäure ist.

Nach dem Abfiltrieren wässcht man ihn mit kaltem Wasser und darauf mit Alkohol und Aether und krystallisiert ihn aus siedendem Wasser um.

Er bildet dann krustenartig zusammenhängende, harte, weisse, stark glänzende Krystalle, die bei 250° noch unverändert sind und höher erhitzt sich zersetzen ohne vorher zu schmelzen.

In absolutem Alkohol, in Aether, Chloroform und Benzol ist diese Sulfonsäure fast vollkommen unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In heissem Wasser, verdünntem Alkohol und Alkalien löst sie sich leicht. Die wässerige Lösung reagiert mit Lakmus stark sauer und treibt Kohlensäure aus Carbonaten lebhaft aus.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1912 gaben 0,2566 CO_2 und 0,0680 H_2O

II. 0,1732 gaben 18 ccm Stickstoff bei 13° und 785 mm Druck

III. 0,1792 gaben 0,1828 $BaSO_4$

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	III.
$C_7 = 84 = 36,20$ %		C = 36,60 %	—		—
$H_8 = 8 = 3,45$ „		H = 3,95 „	—		—
$N_2 = 28 = 12,07$ „		N = —		12,26 %	—
$S = 32 = 13,80$ „		S = —		—	14,01 %
$O_5 = 80 = 34,38$ „		O = —		—	—
232	100,00				

Die Salze der Salicenylamidoximsulfonsäure mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich. In der mit Ammoniak neutralisierten concentrierten wässerigen Lösung entsteht weder durch Bariumchlorid und Calciumchlorid noch durch Silbernitrat und Kupfersulfat eine Fällung.

Das Bariumsalz stellte sich dar durch Kochen der Säure mit überschüssigem Bariumcarbonat in wenig Wasser, wobei Kohlensäure lebhaft entwich. Aus der heiss filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in undeutlichen Krystallen ab. Aus wässeriger Lösung lässt sich das Salz durch Zusatz von Alkohol und Aether nicht fällen.

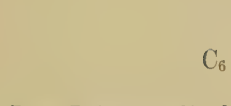
I. 0,1904 lieferten 0,0713 $BaSO_4$

II. 0,1522 lieferten 0,0577 $BaSO_4$

Berechnet: $(C_7 H_7 N_2 S O_5)_2$ Ba = 22,02 % Ba

Gefunden: I 22,02 % Ba, II 22,28 % Ba.

Dibromsalicenylamidoxim.



Das Dibromsalicylthioamid setzt sich mit Hydroxylamin ganz in derselben Weise wie das Salicylthioamid in glatter Reaction zu einem Amidoxim um, zu dessen Darstellung man das Dibromsalicylthioamid in Alkohol löst und der Lösung aequivalente Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda, die man vorher in möglichst wenig Wasser gelöst hat, hinzufügt. Als zweckmässig hat sich auch hier ein etwa zehnprocentiger Ueberschuss an Hydroxylamin und Soda erwiesen. Nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung durch Kochen am Rückflusskühler beendet ist, verdunstet man den Alkohol nach vorherigem Ansäuren mit Salzsäure, zieht den Rückstand mit Wasser aus und fällt das gebildete Dibromsalicenylamidoxim durch vorsichtigen Zusatz von Natroncarbonatlösung. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reinigt man dasselbe und erhält weisse, atlasglänzende Blättchen, die bei 180° schmelzen. In Säuren und in Alkalien lösen sie sich leicht, ebenso in Aether und in Alkohol, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Ligroin. In Wasser sind sie sehr schwer löslich. Fehling'sche Lösung und ebenso Kupfersulfat fällen, erstere aus alkalischer, letztere aus alkoholischer Lösung ein grünliches Kupfersalz. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung rötlich-violett gefärbt. Aus einer ammoniakalischen Lösung wird Silber beim Erwärmen als Spiegel niedergeschlagen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2056 gaben 0,2028 CO_2 und 0,0401 H_2O,

II. 0,2611 gaben 20,5 ccm Stickstoff bei 23° und 758 mm Druck

III. 0,1386 gaben 0,1670 Ag Br.

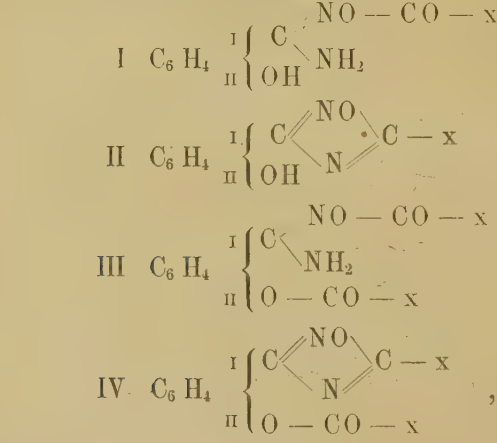
Theorie:				Versuche:		
				I.	II.	III.
C_7	= 84 = 27,10 %	C =		27,03 %	—	—
H_6	= 6 = 1,94 „	H =		2,16 „	—	—
N_2	= 28 = 9,03 „	N =		—	8,78 %	—
O_2	= 32 = 10,32 „	O =		—	—	—
Br_2	= 160 = 51,61 „	Br =		—	—	51,27 %
	310 100,00					

Das durch Kupfersulfatlösung aus einer alkoholischen Lösung der Verbindung gefällte Kupfersalz stellt einen voluminösen, grünlichen Niederschlag dar, ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol und hat die Formel:

$(C_7 H_5 N_2 O_2 Br_2)_2 Cu$
0,3153 gaben 0,0372 $Cn_2 S$

Berechnet:	Gefunden:
$(C_7 H_5 N_2 O_2 Br_2)_2 Cu$ — 9,30 % Cu	Cu = 9,42 %

Es war vorauszusehen, dass das Salicenylamidoxim mit Säureresten zwei Reihen von Verbindungen bilden werde, da sowohl der Wasserstoff der Oximid-, als auch der Hydroxylgruppe am Kern durch dieselben ersetzt werden konnte. Ausserdem war es wahrscheinlich, dass jedes Glied dieser beiden Reihen durch Abspaltung von Wasser, wie es bei den meisten derartigen Verbindungen beobachtet wurde, ein sogenanntes Azoxim geben würde. In der That gelang es mir durch entsprechende Behandlung des Salicenylamidoxims mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid, respective Essigsäureanhydrid alle vier Reihen von Verbindungen darzustellen, die den folgenden allgemeinen Formeln entsprechen:

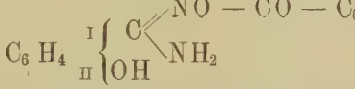


in denen X eine einwerthige Atomgruppe, hier $C_6 H_5$ oder CH_3 bedeutet. Dass bei den Verbindungen mit einem Säurerest dieser in der That an der Oximidgruppe haftet, geht einmal daraus hervor, dass diese Verbindungen gegen Alkalien sehr beständig sind, während der Säurerest sehr leicht abspaltbar hätte sein müssen, wenn er am Kern haften würde, wie dieses bei den Verbindungen der Formel III und IV mit dem zweiten eingetretenen Reste der Fall ist. Ein zweiter Beweis für eine freie Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einem Kohlenstoffatom am Kern ist die mit Eisenchlorid eintretende Farbenreaction, ein dritter Beweis endlich, die leichte Bildung von Azoximen,

die wiederum eine freie Hydroxylgruppe enthalten müssen, da ein in dieselbe eingeführter Säurerest ausserordentlich leicht abspaltbar ist. Da ich die Verbindungen der Formel IV sowohl aus II durch weitere Behandlung mit dem betreffenden Säurechlorid, als auch aus No. III durch Wasserabspaltung darstellte, so lässt ihre Constitution keine zweifache Deutung zu.

Verbindungen zu erhalten, in denen die beiden Seitenketten des Kernes mit einander durch Condensation verknüpft wären, gelang mir auch hier nicht, es trat vielmehr bei entsprechenden Versuchen stets Azoximbildung ein.

Benzoylsalicenylamidoxim.



Trägt man das Salicenylamidoxim in die aequivalente Menge Benzoylchlorid ein, so entsteht unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure das Benzoylsalicenylamidoxim. Nach Beendigung der Reaction lässt man die feinzerriebene Masse mit Wasser übergossen einige Zeit in mässiger Wärme stehen, entfernt die aus dem unzersetzten Benzoylchlorid entstandene Benzoesäure durch Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Es entstehen Nadeln die bei 173° schmelzen und sich bei wenig höherer Temperatur unter Wasserabspaltung zersetzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und werden aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt. In Wasser und in Säuren ist der Körper unlöslich, löst sich dagegen, wenn auch langsam, in Alkalien. Die letztere Eigenschaft zeigen die bis jetzt untersuchten benzoylierten Amidoxime nicht, sie ist eine Folge der am Benzolkern haftenden Hydroxylgruppe. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser tritt unter Wasserabspaltung eine Azoximbildung ein.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

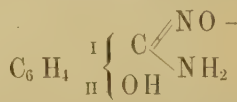
I. 0,2000 Substanz gab 0,4820 CO_2 und 0,0900 H_2O

II. 0,2037 gaben 19,5 ccm Stickstoff bei 17° und 757,5 mm Druck

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_{14} = 168	= 65,62 %		C = 65,73 %	—
H_{12} = 12	= 4,70 „		H = 5,00 „	—
N_2 = 28	= 10,93 „		N = —	11,07 %
O_3 = 48	= 18,75 „		O = —	—
256	100,00			

Die Lösung des Benzoylsalicenylamidoxims in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine rötlich-violette Färbung, mit Bromwasser unter Bildung von Bromwasserstoff einen weissen bromhaltigen Niederschlag, mit Kupfersulfat keine Reaction.

Acetylsalicenylamidoxim.



Zur Darstellung des Acetylsalicenylamidoxims übergiesst man unter stetem Umrühren das in einer Schale befindliche Amidoxim mit der aequivalenten Menge Essigsäureanhydrid und trägt dafür Sorge, dass die bei der Reaction auftretende Erhöhung der Temperatur möglichst gering ist. Man mischt die bald hart und pulverförmig werdende Masse sorgfältig, verteilt sie nach einiger Zeit in kaltem Wasser und filtriert den ungelösten weissen Körper ab.

Zur Reinigung löst man ihn in wenig absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit der zwanzigfachen Menge lauwarmen Wasser, wodurch sich der Körper bald in weissen, atlasglänzenden Blättchen ausscheidet, die nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation rein sind und bei 170° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Wasser. In verdünnten Säuren und in Alkalien ist die Verbindung löslich, auch in Ammoniak, und wird aus diesen Lösungen durch Neutralisation gefällt. Beim Erhitzen bis über den Schmelzpunkt, sowie bei der Behandlung mit heissem Wasser spaltet sie leicht Wasser ab.

In verdünntem Alkohol gelöst giebt das Acetylsalicenylamidoxim mit Eisenchlorid eine rötlich-violette Färbung, mit Bromwasser einen weissen krystallinischen Niederschlag, durch Kupfer-, Silber- und Bleisalze wird es nicht gefällt.

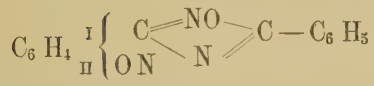
Analysen des Acetylsalicenylamidoxims:

I. 0,2335 gaben 0,4750 CO_2 und 0,1146 H_2O

II. 0,1776 gaben 22,3 ccm Stickstoff bei 17° und 760,5 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_9	= 108 = 55,67 %		C = 55,48 %	—	
H_{10}	= 10 = 5,15 „		H = 5,45 „	—	
N_2	= 28 = 14,44 „		N = —		14,57 %
O_3	= 48 = 24,74 „		O = —	—	
	194	100,00			

Salicenylazoximbenzenyl.



Durch tagelanges Behandeln des Benzoylsalicenylamidoxims mit Wasserdämpfen wird aus demselben ein Monecül Wasser abgespalten unter Bildung eines Azoxims, das nach der von F. Tiemann[1]) vorgeschlagenen Benennungsweise Salicenylazoximbenzenyl bezeichnet wurde.

Die Umwandlung geht nur sehr langsam vor sich, etwas beschleunigen lässt sich dieselbe dadurch, dass man das Benzoylsalicenylamidoxim in einer zwanzigprocentigen Chlorcaliumlösung fein verteilt und durch diese Flüsssigkeit einen starken Strom von Wasserdämpfen leitet. Es geht alsdann das gebildete Azoxim mit den Wasserdämpfen fast völlig rein über und setzt sich zum Teil schon im Kühler als weisse Flocken ab. Aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 128°. Die Ausbeute ist eine fast quantitative. Es lässt sich ferner, wenn auch weniger vorteilhaft, darstellen durch Erhitzen des Benzoylsalicenylamidoxims auf 180°, wobei unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen. Der Versuch, denselben Zweck durch Behandlung mit concentrierter Schwefelsäure zu erreichen, war ohne Erfolg, selbst trotz längerem Erhitzen einer Lösung von Benzoylsalicenylamidoxim in concentrierter Schwefelsäure auf 100° blieb dasselbe unverändert.

Vermöge der vorhandenen Hydroxylgruppe ist das Salicenylazoximbenzenyl in Alkalien löslich, auch von siedender Natriumcarbonatlösung wird es aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt, ohne vom Überschuss gelöst zu werden.

In Wasser ist es vollständig unlöslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen. In verdünntem Alkohol gelöst, giebt es mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung, mit Bromwasser einen bromhaltigen Niederschlag. Weder mit Silbernitrat noch mit Bleiacetat entsteht eine Reaction, wohl aber giebt die Lösung mit Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2057 gaben 0,5322 CO_2 und 0,0845 H_2O

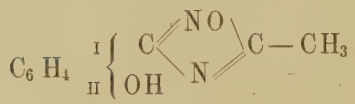
II. 0,2356 gaben 24,8 ccm Stickstoff bei 20° und 757,4 mm Druck.

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. 1884. 17. Pag. 1606.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_{14}	= 168 =	70,59 %	C =	70,56 %	—
H_{10}	= 10 =	4,20 „	H =	4,56 „	—
N_2	= 28 =	11,77 „	N =	—	11,99 %
O_2	= 32 =	13,44 „	O =	—	—
	238	100,00			

Salicenylazoximäthenyl.



Das Salycenylazoximäthenyl bildet sich auf dieselbe Weise wie das entsprechende Benzenylderivat, sowohl durch Erhitzen des Acetylsalicenylamidoxims über seinen Schmelzpunkt, als auch bei Behandlung desselben mit Wasserdämpfen, jedoch weit leichter als das erstere; schon wenige Minuten anhaltendes Kochen mit Wasser führt Azoximbildung herbei. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich sehr leicht.

Die Darstellung erreicht man am besten durch zweistündige Digestion des Salycenylamidoxims mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler.

Das Reactionsgemisch giesst man in Wasser, neutralisiert mit Natriumcarbonat, und erhält es aus der Flüssigkeit durch Übertreiben im Dampfstrome.

Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet es feine seidenglänzende Nadeln, die bei 77° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, in Aether, in Chloroform, in Benzol und in Alkalien, auch sind sie in Wasser etwas löslich, ebenso in verdünnten Säuren. In verdünntem Alkohol gelöst giebt das Salicenylazoximäthenyl mit Eisenchlorid eine gesättigt blau-violette Färbung, mit Kupfersulfat ein grünlich-gelbes Kupfersalz, das in Wasser und in Alkohol schwer löslich ist. Mit Silbernitrat und mit Bleiacetat giebt es keine Fällungen, mit Bromwasser dagegen einen weissen, bromhaltigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol gut krystallisiert.

Die Analysen des Salicenylazoximaethenyls ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2080 gaben 0,4705 CO_2 und 0,0924 H_2O

II. 0,1594 gaben 23,4 ccm Stickstoff bei 24° und 761 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_9 = 108	= 61,36 %		C =	61,60 %	—
H_8 = 8	= 4,55 „		H =	4,93 „	—
N_2 = 28	= 15,91 „		N =	—	16,03 %
O_2 = 32	= 18,18 „		O =	—	—
176	100,00 „				

Dibenzoylsalicenylamidoxim.

$$C_6H_4 \begin{cases} {}^{I}C(NO-CO-C_6H_5)(NH_2) \\ {}^{II}O-CO-C_6H_5 \end{cases}$$

Zur Darstellung des Dibenzoylsalicenylamidoxims löst man 46 Teile Natrium in absolutem Alkohol, fügt hierzu 152 Teile Salicenylamidoxim und lässt, nachdem dasselbe sich gelöst hat, 280 Teile Benzoylchlorid, die vorher mit dem dreifachen Volumen Aether verdünnt worden sind, langsam unter steter Abkühlung eintropfen, wobei sich Kochsalz in reichlicher Menge abscheidet. Nachdem man die Hauptmenge des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur hat verdunsten lassen, fällt man die entstandene Verbindung mit Wasser, wodurch dieselbe als krystallinischer Körper, bei geringen Abweichungen von der Vorschrift als Oel abgeschieden wird, das jedoch bald erstarrt.

Zur Reinigung verteilt man das abfiltrierte Product in wenig kaltem Alkohol und saugt denselben wieder ab, wodurch der als Nebenproduct gebildete Benzoesäureaethyläther entfernt wird. Darauf löst man den Rückstand in kaltem Alkohol und fällt das Dibenzoylsalicenylamidoxim durch kaltes Wasser. Diese Operation ist häufiger zu wiederholen. Man erhält auf diese Weise weisse, kleine, wenig deutliche Nadeln, die bei 127° schmelzen, in Säuren unlöslich sind und durch Alkalien in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zersetzt werden, indem Benzoesäure abgespalten und Benzoylsalicenylamidoxim gebildet wird. Das Dibenzoylsalicenylamidoxim ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung mehr, ebensowenig mit Kupfersulfat ein Salz.

Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, sowie durch siedendes Wasser wird aus der Verbindung mit Leichtigkeit Wasser abgespalten unter Bildung eines Azoxims. Mit Bromwasser giebt seine alkoholische Lösung einen weissen, bromhaltigen Niederschlag.

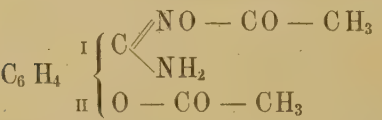
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2010 gaben 0,5145 CO_2 und 0,0832 H_2O

II. 0,1876 gaben 13,0 ccm Stickstoff bei 22° und 767,6 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	
C_{21} = 252	= 70,00 %		C = 69,78 %	—	
H_{16} = 16	= 4,44 „		H = 4,60 „	—	
N_2 = 28	= 7,78 „		N = —	7,94 %	
O_4 = 64	= 17,78 „		O = —	—	
360	100,00				

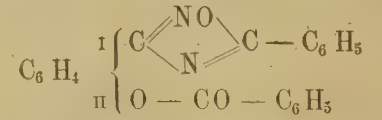
Diacetylsalicenylamidoxim.



Die Darstellung des Diacetylsalicenylamidoxims wurde von mir in analoger Weise versucht wie die des Dibenzoylsalicenylamidoxims, doch konnte selbst bei grösster Vorsicht und steter Abkühlung durch Eis kein einheitliches Product erhalten werden. Ich bekam vielmehr ein Öl, das nach einiger Zeit erstarrte und durch Auflösen in wenig absoluten Alkohol und Versetzen der Lösung mit Wasser feine Krystalle ergab, die jedoch keinen constanten Schmelzpunkt zeigten, der auch durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht zu erhalten war. Es war ohne Zweifel ein Gemisch von Diacetylsalicenyamidoxim und Aetylsalicenylazoximäthenyl, hierauf deuteten auch die ausgeführten Analysen. Die Reaction des Acetylchlorids mit dem Natriumsalz des Amidoxims verläuft demnach trotz Abkühlung und Verdünnen mit Aether so heftig, dass das Diacetylsalicenylamidoxim schon gleich teilweise Wasser abspaltet und sich in das entsprechende Azoxim verwandelt. In diese Verbindung geht das ganze Reactionsprodukt sehr leicht bei Behandlung mit heissem Wasser über.

Alkalien führen es ebensoleicht unter Abspaltung von Essigsäure in das Salicenylazoximäthenyl über.

Benzoylsalicenylazoximbenzenyl.



Durch Behandlung des Bibenzoylsalicenylamidoxims mit siedendem Wasser sowohl, als auch durch Erhitzen desselben

in trockenem Zustande auf etwa 150° geht diese Verbindung in das Benzoylsalicenylazoximbenzenyl über, das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Dieselbe Verbindung erhält man auch aus dem Salicenylazoximbenzenyl, indem man dasselbe mit der aequivalenten Menge Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung zusammenbringt und hierzu langsam in der Kälte die aequivalente Menge Benzoylchlorid zusetzt.

Man fällt die entstehende Verbindung aus der Lösung durch Wasser, wobei das vorher ausgeschiedene Kochsalz wieder in Lösung geht und reinigt sie durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol.

Letztere Methode ist die bequemere, da das Salicenylazoximbenzenyl leichter zu erhalten ist als das Dibenzoylsalicenylamidoxim und giebt fast die berechnete Ausbeute.

Das Benzoylsalicenylazoximbenzenyl stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 120° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol lösen.

In Wasser ist die Verbindung unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht aufgenommen, doch schon bei sehr gelindem Erwärmen wird die am Kern haftende Benzoylgruppe abgespalten und das Salicenylazoximbenzenyl zurückgebildet. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, ebensowenig mit Kupfersulfat ein Salz, mit Bromwasser dagegen entsteht ein bromhaltiges Product.

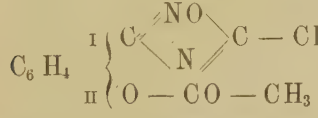
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1949 gaben 0,5259 CO_2 und 0,0770 H_2O

II. 0,2076 gaben 15,7 ccm Stickstoff bei 24° und 761 mm Druck

Theorie:			Versuche:	
			I.	II.
C_{21} = 252 = 73,68 %		C = 73,59 %	—	
H_{14} = 14 = 4,09 „		H = 4,39 „	—	
N_2 = 28 = 8,19 „		N = —	8,41 %	
O_3 = 48 = 14,04 „		O = —	—	
342	100,00			

Acetylsalicenylazoximäthenyl.



Wie oben erwähnt entsteht das Acetylsalicenylazoximäthenyl bei der Darstellung des Biacetylsalicenylamidoxims, besonders wenn die Temperatur beim Zusetzen des Acetylchlorids etwas

steigt. Ebenso leicht erhält man es, wenn man Salicenylazoximäthenyl mit der aequivalenten Menge Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung zusammenbringt und nun hierzu die entsprechende Menge mit Aether verdünntes Acetylchlorid fügt.

Durch Erwärmen auf etwa 45° vertreibt man den Aether und den als Nebenproduct entstehenden Essigäther und fällt die gebildete Verbindung aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser. Den anfangs häufig ölig abgeschiedenen Körper reinigt man dadurch, dass man ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und die Lösung mit warmem Wasser versetzt.

Nach einiger Zeit scheiden sich weisse Nadeln ab, die bei 74° schmelzen und mit Eisenchlorid in verdünnt alkoholischer Lösung keine Färbung mehr geben. Die Verbindung wird von Wasser und verdünnten Säuren nur schwer aufgenommen, durch Alkalien wird sie leicht unter Abspaltung von Essigsäure in das Salizenylazoximäthenyl übergeführt. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol auch in Ligroin ist sie ausserordentlich leicht löslich, ebenso ist sie in Wasser nicht unlöslich.

Mit Kupfersulfat giebt ihre Lösung keine Reaction, mit Bromwasser erst nach einiger Zeit einen weissen, bromhaltigen Niederschlag.

I. 0,1528 gaben bei der Verbrennung 0,3382 CO_2 und 0,0675 H_2O
II. 0,2490 gaben 28,8 ccm Stickstoff bei 21,5° und 761,5 mm Druck

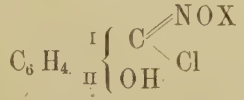
Theorie:			Versuche:	
			I.	II.
C_{11} = 132	= 60,55 %	C =	60,36 %	—
H_{10} = 10	= 4,59 „	H =	4,90 %	—
N_2 = 28	= 12,84 „	N =	—	13,16 %
O_3 = 48	= 22,02 „	O =	—	—
218	100,00			

In derselben Weise, wie durch den Eintritt von ein oder zwei Säureresten in das Molecül des Salicenylamidoxims zwei Reihen von Verbindungen entstehen, müssen auch ein oder zwei Alkoholreste eintreten können.

Die Entscheidung, an welcher Stelle bei Eintritt eines Säurerestes dieser stehe, ist wie oben angeführt leicht und sicher.

Um bei Eintritt eines Alkoholrestes zu entscheiden, ob der Wasserstoff der Oximidgruppe oder der Hydroxylgruppe am Kern durch Alkyl ersetzt sei, das heisst, ob der entstandene Körper als Salicenylamidoximalkyläther oder Alkylsalicenylamidoxim aufzufassen sei, behandelte ich denselben mit salpetriger Säure und

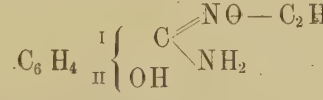
Salzsäure. Im ersteren Falle musste sich analog dem am Benzenylamidoxim beobachteten Verlauf der Reaction ein chlorhaltiges Product von der Formel: [1])



im letzteren Falle ein Amid der entsprechend alkylierten Salicylsäure oder diese selbst bilden.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, wurde hierbei ein Salicenylalkyloximchlorid erhalten, wodurch erwiesen war, dass die Alkylgruppe an die Oximidgruppe getreten war.

Salicenylamidoximäthyläther.



In absolut alkoholischer Lösung wurde das Salicenylamidoxim mit Natriumalkoholat im Verhältnis ihrer Moleculargewichte zusammengebracht, und der Mischung etwas mehr als die aequivalente Menge Jodäthyl zugefügt. Nach dreistündiger Digestion am Rückflusskühler wurde der Alkohol auf dem Dampfbade verdunstet und der Rückstand mit Wasser und Aether aufgenommen, behufs Trennung des Jodnatriums vom Salicenylamidoximäthyläther; die ätherische Lösung wurde dann mit sehr verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, durch die der Salicenylamidoximäthyläther aufgenommen wurde, während das zweifach aetherisierte Salicenylamidoxim im Aether zurück blieb.

Die alkalische Lösung wurde nach genauer Neutralisation mit Salzsäure der Destillation im Dampfstrom unterworfen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, und letzterer nach dem Trocknen durch Chlorcalcium verdunstet, wobei ein schwach gelbliches Öl zurückblieb, welches der Salicenylamidoximäthyläther ist.

Durch Destillation im luftverdünnten Raume wurde er vollständig rein erhalten.

Er bildet ein farbloses Öl von schwachem aromatischem Geruche, das bei —10° noch nicht erstarrt, bei gewöhnlichem Luftdruck und vorsichtigem Erhitzen bei 278° und bei etwa 150 mm Druck bei 220° unzersetzt siedet. In Alkalien wie

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. 18. 732. Pag. 1885.

Säuren löst dieser Aether sich leicht und wird aus beiden Lösungen durch Neutralisation unverändert gefällt. Mit absolutem Alkohol, mit Aether, Chloroform und Benzol ist er in jedem Verhältnisse mischbar, in Ligroin löst er sich schwer, in Wasser ist er unlöslich.

In verdünntem Alkohol gelöst, giebt er mit Eisenchlorid dieselbe Färbung wie das Salicenylamidoxim, mit Kupfersulfat ein leichtlösliches Salz, mit Bromwasser einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

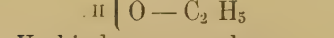
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3096 gaben 0,6825 CO_2 und 0,1926 H_2O

II. 0,1426 gaben 19,5 ccm Stickstoff bei 25° und 762,6 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_9	= 108 = 60,00 %		C = 60,12 %	—	
H_{12}	= 12 = 6,67 „		H = 6,91 „	—	
N_2	= 28 = 15,56 „		N = —		15,32 %
O_2	= 32 = 17,77 „		O = —	—	
	180	100,00			

Aethylsalicenylamidoximäthyläther.



Um zu einer Verbindung zu gelangen, in der die beiden sauren Gruppen des Salicenylamidoxims ätherificiert sind, wurde analog dem vorhergehenden Versuche das Salicenylamidoxim mit Natriumalkoholat im Verhältnisse von einem zu zwei Molecülen vereinigt und nach Hinzufügung von überschüssigem Jodäthyl die Mischung etwa zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde, wie vorher, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Aether und Wasser aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit sehr verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, wodurch alles unveränderte und einfach ätherisierte Amidoxim entfernt wurde.

Die ätherische Lösung wurde der Destillation im Dampfstrom unterworfen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Schicht nach dem Abheben durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten hinterlässt der Aether ein schwach gelbliches Öl, das der Rectification im luftverdünnten Raume unterworfen wurde und das zweifach äthylierte Salicenylamidoxim oder den Aethylsalicenylamidoximäthyläther darstellt. Derselbe siedet unter einem Drucke von 190 mm

bei 195° und ist ein farbloses öliges Liquidum von schwachem, wenig angenehmem Geruch. In Säuren löst er sich leicht und wird durch Neutralisation wieder gefällt. In Alkalien, sowie in Wasser ist er ganz unlöslich, mit absolutem Alkohol, mit Aether, Chloroform und Benzol mischt er sich in jedem Verhältnisse, auch in Ligroin ist er löslich.

In verdünntem Alkohol gelöst, giebt er mit Eisenchlorid anfangs keine Reaction, nach einiger Zeit tritt eine, nach und nach intensiver werdende Braunfärbung auf. Mit Kupfersulfat und Silbernitrat entsteht keine Fällung, wohl aber mit Bromwasser.

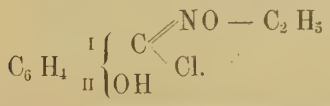
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2303 gaben 0,5375 CO_2 und 0,1615 H_2O,

II. 0,1808 gaben 21,5 ccm Stickstoff bei 20° und 765 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_{11} = 132	= 63,46 %		C = 63,65 %	—	
H_{16} = 16	= 7,69 „		H = 7,79 „	—	
N_2 = 28	= 13,69 „		N = —		13,70 %
O_2 = 32	= 15,38 „		O = —	—	
208	100,00				

Salicenyläthoximchlorid.



Löst man den Salicenylamidoximäthyläther in der doppelten Menge der zur Bildung des salzsauren Salzes erforderlichen Salzsäure, und mischt man diese verdünnte Lösung mit einer Lösung von Natriumnitrit, sodass genau ein Molecül des letzteren auf ein Molecül Aether kommt, so trübt sich die Flüssigkeit sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Abscheidung eines Öles und unter Entwicklung von Stickstoff. Durch gelindes Erwärmen führt man die Reaction zu Ende und entzieht der Flüssigkeit das gebildete Öl durch Ausschütteln mit Aether. Man reinigt es nach dem Verdampfen des Aethers durch Übertreiben mit Wasserdämpfen, entzieht es dem Destillat wieder mit Aether, trocknet die ätherische Lösung durch Chlorcalcium und destilliert den nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand im luftverdünnten Raume. Man erhält so ein fast wasserhelles Öl, dessen unten angeführte Analysen zeigen, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C\begin{cases} NOC_2H_5 \\ NH_2HCl \end{cases} \\ OH \end{array}\right. + HCl + NaNO_2 =$$

$$NaCl + N_2 + 2H_2O + C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C\begin{cases} NOC_2H_5 \\ Cl \end{cases} \\ OH \end{array}\right.$$

Der entstandene Körper ist das Salicenyläthoximchlorid. Es siedet bei gewöhnlichem Druck bei vorsichtigem Erhitzen bei 233 – 34°, bei etwa 200 mm Druck bei 178°. Mit Alkohol, mit Aether, Benzol und Ligroin mischt es sich, in Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkalilaugen. Mit Eisenchlorid erzeugt es eine rötlich-violette Färbung. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt es sich.

Analysen:

I. 0,1590 gaben 0,3154 CO_2 und 0,0746 H_2O

II. 0,2272 gaben 14,5 ccm Stickstoff bei 25° und 755 mm Druck

Theorie:			Versuche:	I.	II.	III.
C_9 =	108	= 54,13 %	C =	54,10 %	—	—
H_{10} =	10	= 5,01 „	H =	5,21 „	—	—
N =	14	= 7,02 „	N =	—	7,13 %	—
O_2 =	32	= 16,05 „	O =	—	—	—
Cl =	35,5	= 17,79 „	Cl =	—	—	17,65 %
	199,5	100,00				

In den bis jetzt betrachteten Abkömmlingen des Salicenylamidoxims waren besonders die Oximid und die Hydroxylgruppe in Reaction getreten. Um auch Derivate zu erhalten, in denen die Amidgruppe, und zwar nur diese verändert war, untersuchte ich die Einwirkung der Cyansäure, des Phenylcyanates und des Phenylsenföls auf das Salicenylamidoxim. Wie sich diese Körper mit Ammoniak, primären und secundären Aminen zu Harnstoff und substituierten Harnstoffen vereinigen, so mussten auch hier entsprechende Verbindungen entstehen können. Ich erhielt folgende Resultate:

Salicenyluramidoxim.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} I\ C\begin{cases} NOH \\ NH - CO - NH_2 \end{cases} \\ II\ OH \end{array}\right.$$

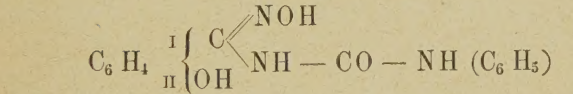
Das salzsaure Salz des Salicenylamidoxims wurde mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat, beide in concentrierter,

wässeriger Lösung zusammengebracht; es schied sich sofort ein krystallinischer, weisser Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde derselbe in mässig erwärmtem Alkohol gelöst und die Lösung mit dem fünfzehn- bis zwanzigfachen Volumen lauwarmen Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich dann weisse, glänzende Blättchen aus, die nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation bei 148° schmolzen und sich dabei unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak zersetzten. Dieser Körper, das Salicenyluramidoxim, löst sich in Säuren und in Alkalien leicht auf, ebenso in Alkohol und in Benzol, etwas schwerer in Chloroform und in Aether. In Wasser ist er fast unlöslich. Seine Lösung in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine intensive rötlich-violette Färbung. Durch Kochen mit Wasser, sowie durch längeres Erwärmen über 100° wird er zersetzt.

I. 0,2017 gaben 0,3653 CO_2 und 0,0862 H_2O
II. 0,2058 gaben 39 ccm Stickstoff bei 23° und 764,3 mm Druck

Theorie:			Versuche:	
			I.	II.
$C_8 = 96 = 49{,}23$ %		C =	49,39 %	—
$H_9 = 9 = 4{,}62$ „		H =	4,75 „	—
$N_3 = 42 = 21{,}53$ „		N =	—	21,34 %
$O_3 = 48 = 24{,}62$ „		O =	—	—
195	100,00			

Salicenylphenyluramidoxim.



Das Salicenylamidoxim vereinigt sich mit Phenylcyanat schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Uramidoxim, dem Salicenylphenyluramidoxim. Am zweckmässigsten stellt man diese Verbindung dar, indem man aequivalente Mengen von Salicenylamidoxim und Phenylcyanat bei gewöhnlicher Temperatur in einem Mörser innig mischt, wobei sich das Gemisch etwas erwärmt und bald pulverförmig wird. Das Reactionsproduct löst man in wenig kaltem Alkohol und versetzt diese Lösung mit dem fünffachen Volumen lauwarmen Wasser, wodurch die entstandene Verbindung in atlasglänzenden Blättchen abgeschieden wird, die man durch Wiederholung der letzteren Operation weiter reinigt. Man trocknet sie bei einer Temperatur, die 60° nicht übersteigt, da beim Erhitzen der trockenen Substanz dieselbe schon um 100° anfängt, sieh langsam zu zer-

setzen. Als Product dieser Zersetzung konnte ich nur Diphenylharnstoff nachweisen.

Im Röhrchen schnell erhitzt, schmilzt der neue Körper bei 149°, indem unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen und wieder Diphenylharnstoff entsteht.

Das Salicenylphenyluramidoxim ist in Alkalien leicht löslich, ebenso in Säuren. Von Benzol und Chloroform wird es ziemlich leicht aufgenommen, von Alkohol und Aether sehr leicht.

In verdünntem Alkohol gelöst, giebt es mit Eisenchlorid dieselbe rötlich-violette Färbung wie das Salicenylamidoxim.

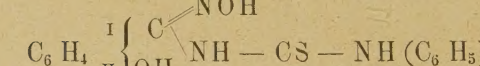
Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,2307 gaben 0,5225 CO_2 und 0,1042 H_2O,

II. 0,2020 gaben 27,8 ccm Stickstoff bei 24° und 764 mm Druck.

Theorie:			Versuche:	
			I.	II.
C_{14} = 168	= 61,99 %	C =	61,77 %	—
H_{13} = 13	= 4,80 „	H =	5,02 „	—
N_3 = 42	= 15,50 „	N =	—	15,53 %
O_3 = 48	= 17,71 „	O =	—	—
271	100,00			

Salicenylphenylthiouramidoxim.



Phenylsenföl vereinigt sich mit dem Salicenylamidoxim nicht mit derselben Leichtigkeit wie Phenylcyanat, erst beim Erhitzen des Gemisches auf dem Dampfbade tritt eine Reaction ein, bei der sich jedoch, auch wenn sofort bei Beginn der Reaction die Schale, in der sich die Mischung befindet, abgekühlt wird, der entstandene Körper unter Wasserabspaltung zum Teil unter Bildung von Diphenylthioharnstoff zersetzt. Den gebildeten Körper von diesem Zersetzungsprodukte zu trennen, gelang nicht in befriedigender Weise. Er zeigte, soweit dieses constatiert werden konnte, dieselben Eigenschaften wie das Salicenylphenyluramidoxim.

Diese leichte Zersetzlichkeit, die auch die beiden vorhergehenden Körper zeigten, wurde bei den analogen Verbindungen der bis jetzt bekannten Amidoxime nicht beobachtet.

Der experimentelle Teil vorstehender Arbeit wurde im Wintersemester 1886/87 im chemischen Universitäts-Laboratorium I zu Berlin begonnen und im Sommersemester 1887 ebendort zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Tiemann, meinen Dank auszusprechen für das mir in reichstem Maasse erwiesene Wohlwollen und für die mir bei meinen Studien gegebene Anregung und Unterstützung.

Berlin, 5. Februar 1888.

Adolf Spilker.

VITA.

Natus sum Adolfus Spilker in praedio paterno, quod appellatur Vilsen ac situm est prope Hannover a. h. s. LXIII die IV mensis Julii, patre Gustavo, matre Friederica e gente Köppen, adhuc viventibus.

Primordiis litterarum domi imbutus annum quartum decimum agens inter Realgymnasii urbis Osnabrück discipulos receptus, hanc scholam tres per annos frequentavi. Deinde cum in artem pharmaceuticam sex per annos incubuissem, per semestria sex studiis me dedi chemicis, botanicis, physicis in universitate Berolinensi, scholisque interfui virorum illustrissimorum: E. du Bois - Reymond, Biedermann, Dames, Eichler, Gabriel, Hofmann, Koch, König, Rammelsberg, Schotten, Schwendener, Tiemann, Tschirch, Will.

Quibus praeceptoribus omnibus optime de me meritis cum gratias ago quam maximas tum praecipue Tiemanno qui in experimentis chemicis summa me liberalitate atque humanitate adjuvare solebat.